

BEST AVAILABLE COPY

Ex. No. 1 Pct. 1 I.P.S.

cited in 38 patent

428-424.2

AU 164 48008

JA 0103955
AUG 1980

<p>66903 C/38 A17P73 (A18AB2) TOYJ 02.02.79 TOYO SODA MFG KK J5 5103-955 32.02.79-JA-010317 (08.08.80) B32b-27/32 C08j-07/04 Polyurethane coated moulding of polyethylene or ethylene copolymer - has good gloss finish and is used for automobile interior or exterior parts</p> <p>Coated moulding comprises forming primer with 0.5-50g /m², which consists of (i) 50-90 wt.% of >1 kind of high molecular polymer selected from polybutadiene, carboxylated ethylene copolymer, ethylene-carboxylic acid graft copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, chloroprene rubber and styrene-butadiene block copolymer, and (ii) 10-50 wt.% of >1 kind of tackifier resin selected from aromatic type hydrocarbon resin, aliphatic type hydrocarbon resin, aromatic aliphatic copolymeric resins, rosin and rosin deriv. on a base material consisting of polyethylene, ethylene-ethyl acrylate copolymer or ethylene-vinyl acetate copolymer; and forming a polyurethane coating film on its surface. (6pp57).</p>	<p>A(4-G1D, 5-G1E1, 8-M1B, 12-B1K, 12-B7, 12-T4). 359</p> <p>16-24-1-100</p> <p>J55103955</p>
--	---

19 日本国特許庁 (JP)

公特許出願公開

12 公開特許公報 (A)

昭55-103955

51 Int. Cl.¹
B 32 B 27 32 —
B 32 B 27 40
C 08 J 7 04

識別記号

序内整理番号
7166-4F
7166-4F
7115-1F

13 公開 昭和55年(1980)8月8日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

34 ポリエチレン又はエチレン共重合体の塗装成
型物

工業株式会社東京研究所内

72 発明者 藤木時男

綾瀬市早川2743番地1 東洋曹達

21 持 領 昭54-10317

工業株式会社東京研究所内

22 出 領 昭54(1979)2月2日

74 出願人 東洋曹達工業株式会社

72 発明者 大友寛二

新南陽市大字富田4560番地

綾瀬市早川2743番地1 東洋曹達

(2)

明細書

エチレン又はエチレン共重合体塗装成型物。

1 発明の名称

ポリエチレン又はエチレン共重合体の塗装成
型物。

2 特許請求の範囲

ポリエチレン、エチレンエナルアクリレート共
重合体又はエチレン酢酸ビニル共重合体からなる
基材上にポリブタジエン、カルボキシル化エチ
レン共重合体、エチレンカルボン酸グラフト共重合
体、エチレン酢酸ビニル共重合体、クロロブレン
ゴム及びステレンブタジエンブロック共重合体か
らなる群より選ばれた一種以上の高分子重合体
5.0～9.0重量%と芳香族系炭化水素樹脂、脂肪
族系炭化水素樹脂、芳香族脂肪族共重合樹脂、ロ
ジン及びロジン誘導体からなる群より選ばれた一
種以上の粘着化性樹脂1.0～5.0重量%とからな
る0.5～5.0 g/m²のブライマー層を形成し、かつ、
その上面にポリウレタン樹脂を形成してなるポリ

3 発明の詳細な説明

本発明は、ポリウレタン塗料による塗装を施し
たポリエチレン(以下Pと略す。)、エチレンエ
ナルアクリレート共重合体(以下SEAと略す。)
又はエチレン酢酸ビニル共重合体(以下EVAと
略す。)成型物に関する。

更に詳しくは、P、SEA又はEVAからな
る基材上にポリブタジエン、カルボキシル化エチ
レン共重合体、EVA、エチレンカルボン酸グラ
フト共重合体、クロロブレンゴム及びステレンブ
タジエンブロック共重合体からなる群より選ばれ
た一種以上の高分子重合体と芳香族系炭化水素樹
脂、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族脂肪族共重合
樹脂、ロジン及びロジン誘導体からなる群より選
ばれた一種以上の粘着化性樹脂との混合物からな
るブライマー層を形成し、かつ、その上面にポリ
ウレタン塗膜を形成してなるポリエチレン、SEA
又はEVAの塗装成型物に関するものである。

一般に P E 又はエチレン共重合体成型品に塗装、印刷等の二次加工を行うことは極めて困難である。そのため従来は成型に先立ち P E 又はエチレン共重合体に顔料を練り込み、 P E 又はエチレン共重合体の着色を行っていた。

しかしこの方では、微妙な色合の調整が困難であるという欠点があった。 P E 又はエチレン共重合体成型品の二次加工性を向上せしめる方法として、該成型品に化学的エッティング処理、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマジェット処理等の表面処理を施すことが提案されている。

しかしながら、かかる表面処理法は、高価な設備や複雑な工程を必要としたり、処理しうる成型品の形状や大きさに制限があったり、均一な処理が困難であるなど種々の欠点があるため、殆んど実用化されていない。

そこで本発明者らは、上記従来技術の欠点を克服するため、まず、 E V A 成型品に塗装、印刷を施すためのポリブタジエン、カルボキシル化エチレン共重合体、エチレンカルボン酸グラフト共重合

特開昭55-103955(2)
体又はクロロブレンゴムを基材とする耐水性に優れたプライマーを開発し、先に特許を出願した(特願昭53-95029号)。

しかし、このプライマーは E V A 成型品に対する密着性は良いが、 P E 成型品に対する密着性に劣り、そのため P E 成型品に対する塗装は依然として困難であり、塗装範囲が限定されていた。

そのため、本発明者らは、 P E 成型品に塗装、印刷を施すためのプライマーを開発すべく、更に脱色研究を重ねた。その結果、ポリブタジエン、カルボキシル化エチレン共重合体、エチレンカルボン酸グラフト共重合体、 E V A 、クロロブレンゴム及びステレンブタジエンブロック共重合体のうち少くとも一種の高分子重合体と芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族脂肪族共重合樹脂、ロジン及びロジン誘導体のうち一種以上の粘着性樹脂とを溶剤に溶解させることにより、目的とするプライマーが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明のプライマーは P E 成型品のみならず、

E V A 、 E E A 等のエチレン共重合体成型品に対しても塗装性、印刷性が良好であり塗装範囲が極めて広いのが特徴である。

更に、本発明のプライマーは、 P E 及びエチレン共重合体とステレンブタジエンブロック共重合体、エチレンプロピレンゴム、ポリブタジエンの如き熱可塑性ゴムとの混合物中、 P E 及びエチレン共重合体を 50 重量%以上含む混合物の成型品に対しても塗装性、印刷性が良好である。

本発明の成型品の基材として用いられる P E は、低密度 P E 、高密度 P E のいずれでも良い。

本発明の成型品の基材として用いられる E V A は、 J I S K 6730 によるメルトインデックスが 0.1 ~ 5.0 0.9/10 分、 J I S K 6730 による酢酸ビニル含量が 1 ~ 50 重量%のものである。

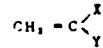
本発明の成型品の基材として用いられる E E A は、 A S T M D-1238 によるメルトインデックスが 2.1 ~ 5.0 0.9/10 分、エチルアクリレート含量が 1 ~ 50 重量%のものである。

これらの P E 及びエチレン共重合体を用いた成型

品としては種々の型物製品がある。これらの型物製品の製造は、射出法、プレス法、フロー・モールド法、押出成型法、粉末成型法などによって行われる。

本発明に用いられるプライマーを形成する高分子化合物は、ポリブタジエン、カルボキシル化エチレン共重合体、エチレンカルボン酸グラフト共重合体、クロロブレンゴム、 E V A 、ステレンブタジエンブロック共重合体などが挙げられる。具体的には次にあげるものが好ましく用いられる。

すなわち、ポリブタジエンとしては、 J I S K 6300 によるムーニー粘度 $M L_{1+}$ が 1.0 ~ 2.0 0 のポリブタジエンゴム、 A S T M D-1238 によるメルトフローインデックス (150 °C, 216.0 g) が 0.1 ~ 5.0 0.9/10 分のシングルタクチック 1,2- ポリブタジエン樹脂、カルボキシル化エチレン共重合体としては、 E V A にアクリル酸、無水マレイン酸のような、又は不饱和カルボン酸および/又はその無水物と、一般式



(ただし、X、Yは異種または同種で、水素、塩素、アルキル基、アセトキシ基、カルボン酸エステル基からなる群から選ばれる置換基を示す。)を有する少なくとも一種のビニリデン基團体を共重合することによって得られるもので、JIS K 0070-66 による酸価が1~50.0 mgKOH/2ポリマー、JIS K 6730 によるメルトイデックス0.1~50.0 g/10分のもの。エチレンカルボン酸グラフト共重合体としてはポリエチレンにアクリル酸、無水マレイン酸のようなく、又不飽和カルボン酸および/又はその無水物をグラフト共重合することによって得られるもので、ASTM D 1238 によるメルトイデックスが0.1~50.0 g/10分、JIS K 0070 による酸価が1~50.0 mgKOH/2ポリマーのもの、クロロブレンゴムとしては通常のクロロブレンゴム及びクロロブレンとステレン、イソブレン、アクリロニトリルなどの共重合体でムーニー粘度ML₁₊₄ 100°Cが10~200のもの、

エVAとしては、JIS K 6730 によるメルトイ

特開昭55-103955(3)

ンデックスが1.0~6.0 g/10分、JIS K 6730 による酢酸ビニル含量が2.0~8.0重量%のもの、ステレンブタジエンブロック共重合体としては、ASTM D 1238 によるメルトイデックス条件D (200°C, 5kg) が0~50 g/10分のものである。

本発明に用いられるプライマーを形成する粘着化性樹脂は、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族脂肪族共重合樹脂、ロジン、ロジン誘導体などが挙げられる。

芳香族系炭化水素樹脂とは、石油のC₆留分の芳香族オレフィン、ジオレフィンを重合して得られる石油樹脂である。

脂肪族系炭化水素樹脂とは、石油のC₆留分の脂肪族オレフィン、ジオレフィンを重合して得られる石油樹脂である。

芳香族脂肪族共重合樹脂とは、石油のC₆留分の脂肪族オレフィン、ジオレフィンとC₆留分の芳香族オレフィン、ジオレフィンを共重合して得られる石油樹脂である。

ロジンとは、ガムロジン、トル油ロジン、ウッドロジンである。ロジン誘導体とは、水添ロジン、重合ロジン、ロジンポリオールエステル、不均化ロジン、水添ロジンポリオールエステル、重合ロジンポリオールエステルなどのロジン変性物である。

プライマーを形成する当該高分子重合体と粘着化性樹脂との割合は、高分子重合体50~90重量%好ましくは6.5~7.5重量%、粘着化性樹脂10~50重量%好ましくは2.5~3.5重量%が適当である。高分子重合体が90重量%を用いたり、50重量%未満ではPEに対する密着性がなくなり好ましくない。

プライマー中に必要に応じ、PE及びエチレン共重合体の熱風気による発熱時のごみの付着防止のため防電気防止剤を添加しても良い。

PE及びエチレン共重合体にプライマー層を形成する方法としては、プライマーを加熱溶解し、ホットメルトアブリケーターを用いて塗する方法とか、プライマーをエマルジョン化し、はけ、ス

プレーなどの方法で塗布するなどいろいろな方法があるが、プライマーを溶剤に溶解せしめ、はけ塗り、スプレー塗装などにより塗布するのが一般的である。

プライマーを溶解せしめる溶剤としては、プライマーを形成する高分子重合体及び粘着化性樹脂を溶解せしめるものなら特定しなくとも良いが、トルエン、キシレン及びミネラルスピリットなどが当該高分子重合体及び粘着化性樹脂に対する溶解性、粘着性から好ましい。

次に、ポリウレタン塗料としては、1液型、2液型、常温硬化型、加熱硬化型のいずれでも良いが、PE、エチレン共重合体の柔軟性についていけないほど硬いものは好ましくない。また、加熱硬化型の場合には、PE及びエチレン共重合体の柔軟性に限度があるため70~90°C以下で硬化するものが好ましい。

本発明に用いけるプライマー層の厚みは、0.5~5.0 g/m²好ましくは2~20 g/m²が適当である。プライマーの塗布量が0.5 g/m²未満ではプライマ

この密度が弱く、また、プライマーの均一な施工が困難となるため、PE、エチレン共重合体及びポリウレタン塗料との密着性が悪くなる傾向を行するからである。また、プライマーの密度が3.0 g/cm³を越えると、一はけ塗り、スプレー塗装等によりプライマーを塗布する場合、プライマー剥離のため、プライマーの均一な塗布が出来ることがある。

PE及びエチレン共重合体成形品に本発明のプライマー処理をし、ウレタン塗装を施したものとはPE及びエチレン共重合体成形品との密着性に優れ、光沢が良く、美しい外観を与える。また、ウレタン塗装を施したPE及びエチレン共重合体成形品は、パンパーサイト及び泥よけシートなどの自動車用部品、雜貨、屋内外部品、玩具用素材、レジャー用品などとして好適に利用される。

以下、本発明の成形物の製造例を実施例として示す。

実施例1

EVA(メルトインデックス3.5 g/10分、酢酸ビニル含量4.0重量%、商品名ウルトラセン7.60、東洋曹達工業製)7.9と芳香族脂肪族共重合樹脂(商品名トーホーハイレジン9.0、東邦石油樹脂製)3.9を9.0 gのトルエンに溶解しプライマーとした。

このプライマーをトルエンで処理した低密度PE射出成形板、2.0 mm × 1.00 mm × 1.50 mm(メルトインデックス1.5 g/10分、密度0.918、商品名ペトロセン3.50、東洋曹達工業製)及びEVA射出成形板2.0 mm × 1.00 mm × 1.50 mm(メルトインデックス1.9 g/10分、酢酸ビニル含量6.0重量%、商品名ウルトラセン5.36、東洋曹達工業製)及びEVAプレス成形板2.0 mm × 1.00 mm × 1.00 mm(メルトインデックス1.3 g/10分、エチルアクリレート含量8重量%、商品名DPDJ-8.026日本ユニカー製)にそれぞれはけ塗りし70°Cで20分間乾燥した。乾燥後プライマーの塗布厚を測定したところ、5.0 g/m²であった。

次に、2液熱硬化型ウレタン塗料(主剤ユーラフード-23750、硬化剤ユーラックPU-614、中部化学工業製、主剤1.00重量部に対し硬化剤0.9重量部配合)を用いスプレー塗装し、室温(21°C)で24時間乾燥した。乾燥後70°Cにて4時間加熱硬化し、JIS D 0202、8.11によるゴバン目試験を行った。その結果を第1表に示す。

実施例2

EVA(メルトインデックス3.0 g/10分、酢酸ビニル含量3.0重量%)の存在下、増粘ビニル/缩水マレイン酸/アクリル酸を共重合することによって得た純エチレン酢酸ビニル共重合体成分8.5重量%、増粘ビニル成分2重量%からなるメルトインデックス1.1 g/10分、密度1.20 g/cm³ KOH/2.0 gカルボキシル化エチレン共重合体7.9と芳香族脂肪族共重合樹脂(商品名トーホーハイレジン9.0、東邦石油樹脂製)3.9を9.0 gのトルエンと1.00 gのキシレンに溶解しプライマーとした。このプライマーをトルエンで処理した高密度

PE射出成形板2.0 mm × 1.00 mm × 1.50 mm(メルトインデックス1.3 g/10分、密度0.957、商品名中部ポリエチレン2.000、中部ケミカル製)及びEVA押出成形板1.0 mm × 1.00 mm × 1.00 mm(メルトインデックス1.5 g/10分、酢酸ビニル含量2.0重量%、商品名ウルトラセン6.31、東洋曹達工業製)及びEVA射出成形板2.0 mm × 1.00 mm × 1.00 mm(メルトインデックス2.0 g/10分、エチルアクリレート含量1.8重量%、商品名DPDJ-9.169、日本ユニカー製)にそれぞれスプレー塗装し、70°Cで20分間乾燥した。乾燥後プライマーの塗布厚を測定したところ1.5 g/m²であった。

次に実施例1と同様にウレタン塗装をし、加熱硬化した後、JIS D 0202 ICによるゴバン目試験を行った。その結果を第1表に示す。

実施例3

シングルオタクチック-1.2-ポリブタジエン樹脂(メルトインデックス3.9 g/10分、商品名JSR

29810, 日本合成ゴム㈱製) 69と芳香族系
汎化水素樹脂(商品名 ベトコールP-110,
東洋曹達工業㈱製) 29と水添ロジングリセリン
ニステル(商品名エヌテルガムH, 荒川化学㈱製)
29を909のトルエンに溶かしプライマーとした。
このプライマーを実施例2と同様の高密度PE,
EVA, EEA成型板にはけ塗りし70°Cで
20分間乾燥した。乾燥後プライマーの発布厚を
測定したところ209/mであった。

次に、実施例1と同様にウレタン塗装をし、加
熱硬化した後、JIS D 0202によるゴパン目試験
を行った。その結果を第1表に示す。

実施例4

クロロブレンゴム(ムーニー粘度ML₁₊₄ 100C
50, 商品名スカイブレンR-22, 東洋曹達工
業㈱製) 79と芳香族脂肪族共重合樹脂(商品名
トーホーハイレジン90, 東邦石油樹脂㈱製) 2
9とガムロジン19をトルエン909に溶かしブ
ライマーとした。このプライマーを実施例1と同

特開昭55-103955(5)
様の低密度PE, EVA, EEA成型板にはけ塗
りし、70°Cで20分間乾燥した。乾燥後プライ
マーの発布厚を測定したところ209/mであった。

次に、実施例1と同様にウレタン塗装をし、加
熱硬化した後、JIS D 0202によるゴパン目試験
を行った。その結果を第1表に示す。

実施例5

EVA(メルトインデックス4009/10分,
酢酸ビニル含量40重量%, 商品名ウルトラセン
722, 東洋曹達工業㈱製) 79と芳香族脂肪族
共重合樹脂(商品名トーホーハイレジン90) 2
9と水添ロジングリセリンエリスリトルエステル
(商品名エヌテルガムH-P, 荒川化学㈱製) 19
を909のトルエンと1009のキシレンに溶解
しプライマーとした。このプライマーを実施例2
と同様の高密度PE, EVA, EEA成型板にス
プレー塗装し、70°Cで20分間乾燥した。乾燥
後プライマーの発布厚を測定したところ109/m
であった。次に実施例1と同様にウレタン塗装を

し加熱硬化した後、JIS D 0202によるゴパン目
試験を行った。その結果を第1表に示す。

比較例1

実施例1の低密度PE, EVA, EEAにブ
ライマーなしで直接実施例1のウレタン塗料を塗装
加熱硬化した後、JIS D 0202によるゴパン目試験
を行った。その結果を第1表に示す。

比較例2

EVA(メルトインデックス759/10分,
酢酸ビニル含量40重量%, 商品名ウルトラセン
760, 東洋曹達工業㈱製) 79とテルペングリセリン
(商品名Y-HレジンPx-1150, 安原油脂工業㈱
製) 39をトルエン909に溶解しプライマーと
した。このプライマーを実施例1の低密度PEに
実施例1と同様に塗布した。

次に実施例1と同様にウレタン塗装をし、加熱
硬化した後、JIS D 0202によるゴパン目試験を行
った。その結果を第1表に示す。

比較例3

比較例2のEVA 79とローメタルスチレンビ
ニルトルエン共重合体(商品名ビコテックスLC,
エッソ化学㈱製) 39をトルエン909に溶解し
プライマーとした。このプライマーを実施例2の
高密度PEに実施例1と同様に塗布した。

次に実施例1と同様にウレタン塗装をし加熱硬
化した後、JIS D 0202によるゴパン目試験を行
った。その結果を第1表に示す。

比較例4

実施例4のクロロブレンゴム9.59と芳香族脂
肪族共重合樹脂0.59をトルエン909に溶かし、
プライマーとした。このプライマーを実施例1の
低密度PEに実施例4と同様に塗布した。

次に実施例1と同様にウレタン塗装をし、加熱
硬化した後、JIS D 0202によるゴパン目試験を行
った。その結果を第1表に示す。

比較例 5

実施例 3 のシンジオタクチッカー 1,2-ボリブ
ジエン樹脂 1 分と芳香族系炭化水素樹脂 9 分を
90 分のトルエンに溶かしプライマーとした。
このプライマーを実施例 2 の高密度 PE に実施例
2 と同様に塗布した。

次に実施例 1 と同様にクレタン塗装をし、加熱
硬化した後、JIS D 0202 によるゴバン目試験を
行った。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表 ゴバン目試験

被塗布板 No.	PE	EVA	EEA
実施例 1	100/100	100/100	100/100
2	100/100	100/100	100/100
3	100/100	100/100	100/100
4	100/100	100/100	100/100
5	100/100	100/100	100/100
比較例 1	0/100	0/100	0/100
2	0/100		
3	0/100		
4	0/100		
5	0/100		

特開昭55-103955(6)

注) 実施例および比較例における試験方法は、下

記の如くである

ゴバン目試験:

JIS D 0202 8.11. 1種による $\wedge/100$ の \wedge はゴバン目通過枚数を示す。

特許出願人 東洋電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.